

ОРИШЕВА Р. М., НЕЧЕПУРЕНКО Ю. В., СОКОЛОВ В. Г.

О СТАРЕНИИ ФОТОГРАФИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ОСНОВЕ
ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Исследованию фотографических свойств пленочных TiO_2 -слоев посвящено значительное число работ, обобщенных в [1, 2]. В то же время сведения о процессах старения этих слоев в литературе отсутствуют. В данной работе предположено частично восполнить этот пробел.

Известно [3, 4], что в TiO_2 -слоях, не модифицированных солями металлов, происходит сильная регрессия скрытого изображения (СИ). Для повышения стабильности центров СИ предложено [3, 5] легировать поверхность пленки TiO_2 ионами Ag^+ . Поэтому представлялось важным изучить особенности процессов старения фотографических слоев двух типов — не модифицированных (I) и модифицированных (II) ионами Ag^+ . Следует отметить, что в качестве объекта исследования использовали модельные TiO_2 -слои, которые не содержали стабилизирующих добавок. Кроме этого, в слой II вводили заведомо большие количества соли серебра для того, чтобы максимально усилить процесс старения.

Слой I получали последовательным нанесением на стеклянную подложку пленки TiO_2 и пленки поливинилового спирта (ПВС), содержащей в качестве химического сенсibilизатора лимонную кислоту, по методу, описанному в [3]. Слой II отличался от слоев I только тем, что на пленку TiO_2 перед нанесением слоя ПВС адсорбировали нитрат серебра из $1,5 \cdot 10^{-2}$ М водного раствора при 20° в течение 1 мин. Фотографические слои хранили в естественных условиях ($\sim 20^\circ$, относительная влажность воздуха $\sim 70\%$) или в термостате, а экспонировали и проявляли, как и в [3].

На рис. 1 приведены кинетические кривые естественного старения TiO_2 -слоев. Первоначально наблюдается повышение фотографической чувствительности, которое затем сменяется ее монотонным понижением. Обращает внимание сходный характер изменения чувствительности для слоев I и II, хотя максимум на кривой для TiO_2 -слоев, модифицированных ионами Ag^+ , выражен более отчетливо. Особенность слоев I — полное отсутствие вуали. D_0 не превышает погрешность измерений при хранении слоев I в течение 5 лет. Для слоев II наблюдается постепенное увеличение D_0 при времени хранения свыше 50 сут.

По мере повышения температуры и влажности нарастание чувствительности все раньше сменяется ее убыванием (рис. 2). Сопоставляя кинетику естественного и искусственного старения, следует отметить, что хотя качественно ход кривых совпадает, полной аналогии между этими процессами нет. Особенность ускоренного старения TiO_2 -слоев, содержащих ионы Ag^+ , состоит в формировании вуали преимущественно в слое ПВС (рис. 2), которая полностью смывается при промывке образца в горячей воде. В противоположность этому при естественном старении слоев II вуаль формируется главным образом в пленке TiO_2 (рис. 1). Наблюдаемую особенность можно объяснить, если предположить, что значительная часть адсорбированных на пленке TiO_2 ионов Ag^+ в условиях термического воздействия способна в кислой среде десорбироваться в слой ПВС в процессе хранения и формировать в нем центры вуали путем взаимодействия с восстановительными группами или примесями, всегда имеющимися в ПВС. Кроме того, искусственное старение сопровождается ускоренным задубливанием слоя ПВС, причем степень задубливания тем больше, чем выше температура и продолжительнее время термического воздействия. В определенный момент времени слой ПВС

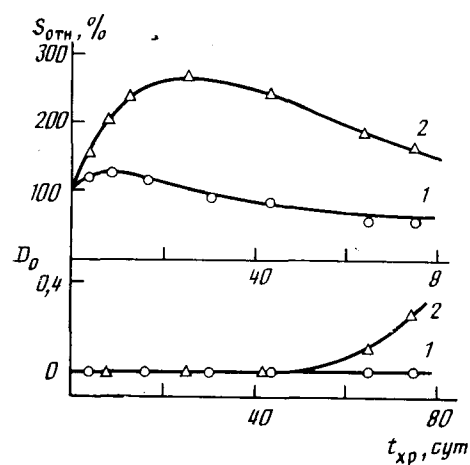


Рис. 1

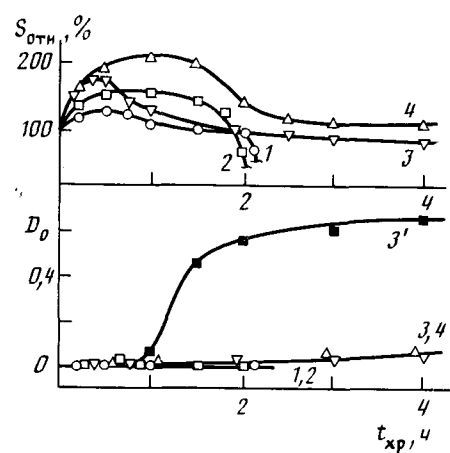


Рис. 2

Рис. 1. Изменение светочувствительности и вуали TiO_2 -слоев, не легированных (1) и легированных (2) ионами Ag^+ , при хранении в естественных условиях

Рис. 2. Изменение светочувствительности и вуали TiO_2 -слоев, не легированных (1, 2) и легированных (3, 4) ионами Ag^+ , при выдерживании в термостате с относительной влажностью воздуха 100 (2, 4) и 5% (1, 3) при температуре 70°C . 3' — изменение вуали в слое ПВС

становится непроницаемым для компонентов физического проявителя и наблюдается резкое падение фотографической чувствительности или ее полное исчезновение (рис. 2, кривые 1 и 2).

Если рассматривать с учетом [6] слои II как топохимические системы, в которых при хранении формируется новая фаза, то их старение можно связать с процессом образования и эволюции Ag -суб-центров, определяющих фотографическую чувствительность и вуаль в Ag -содержащих TiO_2 -слоях. Кинетические кривые старения слоев II имеют сложный вид (рис. 1 и 2) и по форме напоминают «нормальное» старение, хорошо известное в галогенсеребряной фотографии [7]. Сходный вид кривых наблюдали и для ряда других несеребряных фотографических слоев, относящихся к топохимическим системам [8].

Как следует из результатов, представленных на рис. 1, важная особенность слоев II состоит в значительном повышении фотографической чувствительности при таких временах хранения, когда уровень вуали остается еще неизменным. Это делает, по-видимому, принципиально возможным проводить в определенных условиях процесс созревания Ag -содержащих TiO_2 -слоев без потери качества проявленного изображения. Что же касается TiO_2 -слоев, не модифицированных ионами Ag^+ , природа физико-химических процессов, приводящих к изменению состояния поверхностных дефектов в TiO_2 , принимающих участие в образовании СИ, в настоящее время неясна.

Следует отметить, что для слоев I характерна высокая скорость регрессии СИ [3, 4], в то время как старение протекает с относительно невысокой скоростью (при хранении слоев в естественных условиях в течение 5 лет фотографическая чувствительность уменьшается примерно в 2–3 раза по сравнению с исходной). Для слоев II различие скоростей старения (рис. 1) и регрессии СИ [5] не столь велико. Процессы старения в слоях II можно существенно замедлить уменьшением содержания соли серебра или введением в их состав стабилизирующих добавок. Неоднотипность в общем случае кинетик старения и регрессии СИ обуслов-

лена различием в природе центров чувствительности и СИ в TiO_2 -слоях, не модифицированных и модифицированных ионами Ag^+ . В слоях I образование и разрушение СИ связано с захватом и локализацией фотогенерированных электронов на собственных дефектах TiO_2 , в то время как в слоях II важное значение в процессах формирования центров чувствительности, вуали и СИ имеют мелкие серебряные частицы.

Полученные в данной работе результаты показали, с одной стороны, различие в старении TiO_2 -слоев, немодифицированных и модифицированных ионами Ag^+ , с другой — отсутствие эквивалентности естественного и искусственного старения. Ускоренное термостатное старение сопровождается изменением области локализации центров вуали и частично центров чувствительности в слоях II. Кроме того, оно стимулирует процесс задубливания ПВС, в результате чего фотографическая чувствительность слоев на более поздних стадиях хранения становится функцией не только собственно процессов старения, связанных с эволюцией центров чувствительности, но и диффузионной проницаемости слоя полимера по отношению к компонентам физического проявителя. Таким образом, TiO_2 -слои — еще один пример, подтверждающий, что неэквивалентность искусственного и естественного старения — общее свойство фотографических материалов, относящихся к топохимическим системам [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Sviridov V. V., Sokolov V. G., Branitskii G. A. // Signal A. M. 1984. В. 12. № 4. S. 211.
2. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л.: Химия, 1984. С. 242.
3. Соколов В. Г., Нечепуренко Ю. В., Браницкий Г. А. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. № 1. С. 59.
4. Нечепуренко Ю. В., Свиридов В. В., Соколов В. Г. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1986. Т. 31. № 6. С. 444.
5. Оришева Р. М., Нечепуренко Ю. В., Соколов В. Г. и др. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1988. Т. 33. № 3. С. 186.
6. Болдырев В. В. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1974. Т. 19. № 2. С. 91.
7. Каргужанский А. Л., Борин А. В., Иванов В. О. Процессы старения и сохраняемость фотографических материалов. Л.: Химия, 1976. 192 с.
8. Каргужанский А. Л. // Успехи науч. фотогр. 1980. Т. 20. С. 123.

Научно-исследовательский институт
физико-химических проблем
Белорусского государственного университета
им. В. И. Ленина, Минск

Поступила в редакцию
7.XII.1987